

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :<br><br><b>C07F 17/00, 7/10, 5/02, C08F 10/00</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  | A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/35928</b><br><br>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10025</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Dezember 1999<br/>(16.12.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>198 58 016.9 16. Dezember 1998 (16.12.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und<br/>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KRISTEN, Marc, Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, D-67117 Limburgerhof (DE). BRAUNSCHWEIG, Holger [DE/DE]; Vaalserstrasse 136, D-52074 Aachen (DE). VON KOBLINSKI, Carsten [DE/DE]; Robensstrasse 11, D-52070 Aachen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b><br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |                                                                                                                                              |
| <p>(54) Title: METALLOCENE COMPLEXES</p> <p>(54) Bezeichnung: METALLOCENKOMPLEXE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Metallocene complexes of metals of the 4th, 5th or 6th subgroup of the periodic table of elements, whereby at least one substituted or unsubstituted cyclopentadienyl radical is linked to an element from group III of the periodic system of elements. Said element from group III of the periodic system of elements is a component in a binding link between the cyclopentadienyl radical and the metal ion, carrying a nitrogenide, phosphorous or sulphur organic group as the only other substituent.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Metallocenkomplexe von Metallen der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems, bei denen mindestens ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest mit einem Element der Gruppe III des Periodensystems verbunden ist, welches Element der Gruppe III des Periodensystems Bestandteil eines Brückengliedes zwischen diesem Cyclopentadienylrest und dem Metallatom ist und welches Element der Gruppe III des Periodensystems als einzigen weiteren Substituenten eine stickstoff-, phosphor- oder schwefelorganische Gruppe trägt.</p> |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                              |

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |                                                 |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|-------------------------------------------------|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho                                         | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen                                         | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland                                        | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco                                          | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali                                            | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei                                        | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi                                          | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko                                          | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger                                           | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen                                        | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen                                           |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal                                        |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien                                        |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan                                           |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden                                        |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur                                        |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |                                                 |    |                                |

**METALLOCENKOMPLEXE****Beschreibung**

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Metallocenkomplexe von Metallen der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems, bei denen mindestens ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest mit einem Element der Gruppe III des Periodensystems verbunden ist, welches Element der Gruppe III des Periodensystems Bestandteil eines Brückengliedes zwischen diesem Cyclopentadienylrest und dem Metallatom ist und welches welches Element der Gruppe III des Periodensystems als einzigen weiteren Substituenten eine stickstoff-, phosphor- oder schwefelorganische 15 Gruppe trägt.

Metallocenkatalysatoren gewinnen immer mehr Bedeutung zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen. Insbesondere zur Copolymerisation von Ethylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen zeigen Metallocenkatalysatoren 20 vorteilhaftes Verhalten, da sie einen besonders gleichmäßigen Comonomereinbau in das Copolymerisat bewirken. Unter den Metallocenkatalysatoren haben insbesondere verbrückte Metallocenkomplexe besonderes Interesse hervorgerufen, da sie in der Regel eine höhere Produktivität als die unverbrückten Komplexe aufweisen, eben 25 besonders guten Comonomereinbau bewirken und außerdem zum Beispiel geeignet zur Herstellung von hochisotaktischem Polypropylen sind.

Verbrückte Metallocenkomplexe, in denen die Cyclopentadienylreste 30 durch SiMe<sub>2</sub>- oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Brücken verbunden sind, sind seit langem bekannt. Solche Metallocenverbindungen werden z.B. in EP-A-336 128 beschrieben..

Neben den Metallocenkomplexen, bei denen die Cyclopentadienylreste 35 ste durch Silizium- oder Kohlenstoffatome verbrückt sind, sind auch solche verbrückten Metallocene bekannt, in denen eines oder mehrere Boratome die Brückenfunktion übernehmen. So sind z.B. Bor-verbrückte Metallocenkomplexe bekannt, bei denen das Boratom einen Alkyl- oder Arylsubstituenten trägt (J.Organomet. Chem., 40 1997, 536-537, 361). Die Herstellung dieser Metallocenkomplexe ist jedoch sehr aufwendig; über Polymerisationen mit diesen Komplexen ist nichts bekannt.

In DE-19 539 650 werden ebenfalls verbrückte Metallocenkomplexe 45 beschrieben, die unter anderem Bor als Brückenglied enthalten können. Die Boratome mit Brückenfunktion können mit verschiedenen Resten wie Alkyl, Aryl, Benzyl und Halogenen und auch durch Al-

koxy oder Hydroxygruppen substituiert sein. Über das Polymerisationsverhalten derartiger Metallocenkomplexe ist wiederum nichts bekannt.

5 In Organometallics, 1997, 16, 4546, werden Bor-verbrückte Metallocene beschrieben, in denen das Borbrückenatom durch eine Vinylgruppe substituiert ist und zusätzlich durch eine Lewis-Base koordiniert wird. Die Ausbeuten bei der Synthese dieser Komplexe sind allerdings sehr schlecht und die Polymerisation von Ethylen  
10 verläuft unbefriedigend und führt nur zu niedermolekularem Polymer.

In EP-A-0 628 566 werden verbrückte Metallocenkomplexe beschrieben, deren generische Formel als Brückennatome neben Kohlenstoff,  
15 Silizium, Zinn, Germanium, Aluminium, Stickstoff und Phosphor auch Bor nennt und in denen diese Brückennatome durch eine Vielzahl von Substituenten, unter denen unter anderem die Dialkylaminogruppe genannt wird, substituiert sein können. Metallocenkomplexe mit Amino-substituierter Borbrücke werden jedoch an keiner  
20 Stelle explizit genannt, noch werden Eigenschaften solcher Komplexe beschrieben.

Die im Stand der Technik bekannten Bor-verbrückten Metallocenkomplexe sind jedoch zum großen Teil schwer herstellbar und bieten  
25 nicht oder nur sehr eingeschränkt die Möglichkeit, durch Elektronen drückende Substituenten am Boratom die elektronischen Verhältnisse in den Cyclopentadienylgruppen zu beeinflussen und somit Einfluß auf die katalytische Aktivität der Komplexe nehmen zu können.

30 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Metallocenkomplexe bereitzustellen, welche die beschriebenen Nachteile nicht mehr aufweisen, die einfach herzustellen sind, und welche insbesondere die Möglichkeit bieten, die elektronischen Verhältnisse an den Cyclopentadienylresten zu beeinflussen.

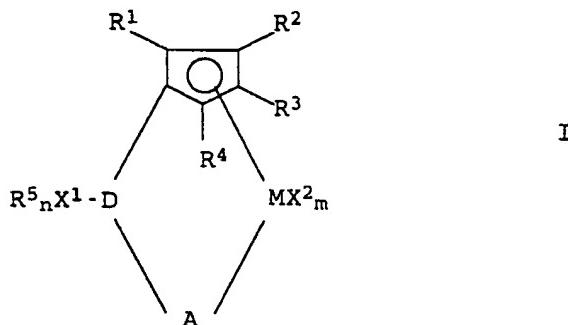
Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Metallocenkomplexe gefunden. Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung solcher Metallocenkomplexe sowie die Verwendung der Metallocenkomplexe als  
40 Katalysatorkomponente für die Homo- und Copolymerisation von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Olefinen gefunden.

Als Element der Gruppe III des Periodensystems sind besonders Bor und Aluminium zu nennen, wobei Bor besonders bevorzugt ist.

Unter dem einzigen weiteren Substituenten, der, neben den Bindungen zu einem Cyclopentadienylrest und den anderen Bestandteilen des Brückengliedes, die dritte vom Element der Gruppe III des Periodensystems ausgehende Valenz besetzt, sind besonders solche stickstoff-, phosphor- oder schwefelorganischen Gruppen zu nennen, die neben diesen Heteroatomen bis zu 20 Kohlenstoff- und bis zu 4 Siliziumatome enthalten.

Die Metallocenkomplexe der vorliegenden Erfindung können 1 oder 2 Cyclopentadienylreste enthalten. Bevorzugt sind Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I

15



20

in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben:

25

M ein Metallatom der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems,

30

D ein Element der Gruppe III des Periodensystems

35

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5-7-gliedriges Cycloalkyl, welches seinerseits mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe substituiert sein kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> auch 5-7-gliedrige cyclische Gruppen bilden können, welche ihrerseits mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen oder SiR<sup>6</sup><sub>3</sub>-Gruppen substituiert sein können oder weitere anellierte Ringsysteme enthalten können,

40

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder -Arylalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Trialkylsilyl,

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl,

45

m Zahl der Nebengruppe des Metallatoms M minus 2,

4

n 2 wenn X<sup>1</sup> Stickstoff oder Phosphor bedeutet, 1 wenn  
X<sup>1</sup> Schwefel bedeutet,

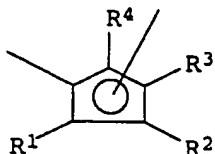
X<sup>1</sup> Stickstoff, Phosphor oder Schwefel,

5

X<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydrocarbyl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Hydrocarbyl)<sub>2</sub> oder Halogen,

A ein Rest

10



15

oder ein Rest, welcher über ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom an M koordiniert ist.

20

Als Metallatome M kommen insbesondere die Elemente der 4. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, also Titan, Zirkonium und Hafnium, wobei Titan und Zirkonium und insbesondere Zirkonium besonders bevorzugt sind.

25

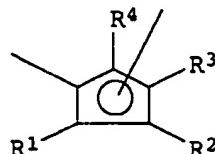
Die Cyclopentadienylgruppen in Formel I können substituiert oder unsubstituiert sein. Unter den substituierten Metallocenkomplexen zeigen besonders solche, die mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sind, besonders vorteilhafte Eigenschaften. Als Alkylsubstituenten sind z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl zu nennen. Die Cyclopentadienylreste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei besonders einfach und doppelt substituierte Cyclopentadienylreste sich als vorteilhaft erwiesen haben. Bevorzugt sind weiterhin solche Cyclopentadienylreste, in denen 2 benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> zu 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Gruppen verbunden sind. Zu nennen sind beispielsweise Cyclopentadienylgruppen, die sich vom Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzindenyl oder Fluorenyl ableiten, wobei diese Ringsysteme ihrerseits wieder mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen oder auch mit Trialkylsylylgruppen substituiert sein können.

Bei den erfindungsgemäßen Metallocenkomplexen mit 2 Cyclopentadienyleinheiten ist das Brückenatom des Elements der Gruppe III des Periodensystems direkt mit diesen beiden Cyclopentadienyleinheiten verbunden.

Unter diesen Dicyclopentadienylkomplexen sind besonders Metallocenkomplexe, in welchen

A ein Rest

5



10

ist, bevorzugt.

Im Falle von Monocyclopentadienylkomplexen ist dagegen der Rest A kein Cyclopentadienylrest, sondern ein Rest, welcher über ein  
15 Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom an M koordiniert ist. Als Gruppe A kommen insbesondere folgende Atome oder Gruppen in Betracht: -O-, -S-, -NR<sup>9</sup>-, -PR<sup>9</sup>-, oder ein neutraler 2-Elektronendonator-Ligand, wie -OR<sup>9</sup>, -SR<sup>9</sup>, -NR<sup>9</sup><sub>2</sub> oder -PR<sup>9</sup><sub>2</sub>. R<sup>9</sup> hat dabei die Bedeutung von Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Silyl-,  
20 halogenierten Alkyl- oder halogenierten Arylgruppen mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind Metallocenkomplexe, in welchen A eine Gruppe

— ZR<sup>7</sup><sub>2</sub> — NR<sup>8</sup> —

25

ist, in welcher

Z Silizium oder Kohlenstoff und

30 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl oder Kombinationen dieser Reste mit bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliziumatomen

bedeuten.

35 Als Reste R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> sind dabei insbesondere Wasserstoff, Trimethylsilyl, Methyl, tert. Butyl oder Ethylgruppen zu nennen. Z ist vorzugsweise ein Kohlenstoffatom.

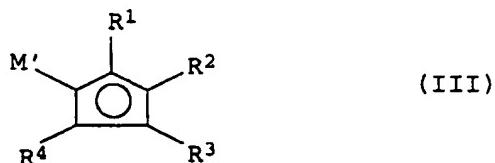
In den erfindungsgemäßen Metallocenkomplexen ist das Brückennatom  
40 des Elements der Gruppe III des Periodensystems, welches an sich lewissauren Charakter hat, mit einer Verbindung mit Lewisbasen-Charakter substituiert. Der Lewisbasen-Substituent beeinflußt durch seine Elektronendonator-Funktion die elektronischen Verhältnisse am Cyclopentadienylrest und damit auch die elektronische  
45 Umgebung des Metallatoms. Der Lewisbasen-Substituent kann über ein Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom an das Brückennatom des Elements der Gruppe III des Periodensystems gebunden sein,

wobei Substituenten mit einem Stickstoffatom besonders bevorzugt sind. Das Atom X<sup>1</sup> kann entweder Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Trialkylsilylgruppen tragen. Als Alkylgruppen kommen dabei insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen und ganz 5 besonders Methyl- oder Ethylgruppen in Betracht.

Das Zentralatom M ist außer mit den genannten Liganden weiterhin mit Liganden X<sup>2</sup> substituiert. Als Liganden X<sup>2</sup> kommen insbesondere niedere Alkylgruppen wie Methyl und Ethyl in Betracht, bevorzugt 10 ist X<sup>2</sup> jedoch Halogen und besonders bevorzugt Chlor.

Die erfindungsgemäßen Metallocenkomplexe können auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Als vorteilhaft z.B. für Verbindungen mit einem Borbrückennatom hat sich ein Verfahren zur Herstellung solcher Metallocenkomplexe erwiesen, bei dem man eine 15 Verbindung R<sup>5</sup><sub>n</sub>X<sup>1</sup>-BY<sub>2</sub> (II), in welcher Y Halogen bedeutet, mit einer Verbindung

20



25 in welcher M' ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet, in Gegenwart eines Metallalkyls umsetzt und dann das Reaktionsprodukt mit einer M-Halogenid-Verbindung und zuletzt mit einem Oxidationsmittel reagieren lässt.

30 In Formel (II) ist Y vorzugsweise Chlor. Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) ist z.B. in Angew. Chem. 1964, 76, 499 beschrieben. Die Synthese der erfindungsgemäßen Metallocenkomplexe nach den oben beschriebenen Verfahren ist 35 besonders einfach und kann in nur einem Reaktionsgefäß vorgenommen werden. Das Metallalkyl dient dabei als Deprotonierungsreagenz, vorzugsweise werden Alkali- oder Erdalkalialkyle und insbesondere Butyllithium eingesetzt. Als N-Halogenidverbindung sind z.B. Titantrichlorid-Derivate, besonders bevorzugt Titantrichlorid-tris-THF-addukt zu nennen. Als Oxidationsmittel in der ab- 40 schließenden Oxidationsreaktion kann beispielsweise Bleidichlorid eingesetzt werden. Der Metallocenkomplex kann nach Filtration des Reaktionsgemisches aus der Lösung isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Metallocenkomplexe können als Katalysator- 45 komponenten für die Homo- und Copolymerisation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Olefinen verwendet werden. Zur Polymerisation ist es im allgemeinen erforderlich, die Metallocenkomplexe durch geeignete Me-

talloceniumionen-bildende Verbindungen in einen kationischen Komplex zu überführen. Als geeignete Metalloceniumionen-bildende Verbindungen kommen z.B. Aluminoxane, vorzugsweise solche mit einem Oligomerisierungsgrad von 3 bis 40, besonders bevorzugt von 5 bis 30 in Betracht.

Neben den Aluminoxanen sind als kationenbildende Verbindungen insbesondere Boran- und Boratverbindungen zu nennen, die ein nichtkoordinierendes Anion darstellen oder in ein solches über-  
10 führt werden können, und mit dem Metalloceniumkomplex ein Ionen-paar bilden können. Geeignete derartige Aktivierungsreagenzien für die Metallocenkomplexe sind dem Fachmann geläufig und werden beispielsweise in EP-B1-0468537 beschrieben.

15 Besonders für Polymerisationen in der Gasphase und in Suspension kann es erforderlich sein, die Metallocenkomplexe und ggf. die Aktivierungsreagenzien auf Trägermaterialien aufzubringen. Solche Trägermaterialien und Methoden zum Trägern von Katalysatorkomplexen sind dem Fachmann hinreichend bekannt. Als Trägermaterialien  
20 kommen insbesondere anorganische Oxide wie Kieselgel, Aluminium-oxid oder Magnesiumsalze in Betracht.

Mit Hilfe der genannten Katalysatorsysteme lassen sich Polyolefine, insbesondere Polymerivate von Alk-1-enen herstellen. Darunter werden Homo- und Copolymerivate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen verstanden, wobei als Monomere vorzugsweise Ethylen, Propylen, But-1-en, Ent-1-en und Hex-1-en verwendet werden. Besonders geeignet sind diese Katalysatorsysteme für die Copolymerisation von Ethylen mit But-1-en oder Hex-1-en.  
30

Als Polymerisationsverfahren kommen alle bekannten Verfahren in Betracht, also beispielsweise Gasphasenverfahren, Suspensionsverfahren oder auch Polymerisationsverfahren in Lösung.

35 Eingesetzt zur Polymerisation von Ethylen und zur Copolymerisation von Ethylen mit anderen α-Olefinen zeigen die erfindungsgemäßen Metallocenkomplexe gute Polymerisationsaktivität und führen dabei zu Polymerisaten mit relativ großem Molekulargewicht. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.  
40

#### Beispiele

Die Ligand- und Komplexsynthesen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Folgende Reagenzien wurden nach  
45 Literaturvorschriften hergestellt: (Me<sub>3</sub>)Si)<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub> (Angew. Chem. 1964, 76, 499), Na(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (Chem. Ber. 1956, 89, 434), Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (J. Chem. Soc., 1960, 3857), [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] (Inorg.

Synth. 1982, 21, 135),  $(C_4H_8N)_2BCl$  (Chem. Ber. 1994, 127, 1605),  $(i\text{-}Pr)_2NBCl_2$  (J. Chem. Soc., 1960, 5168).

NMR: Varian Unity 500 bei 499.843 MHz ( $^1H$ , interner Standard TMS),  
 5 150.364 MHz ( $^{11}B$ ,  $BF_3\text{*OEt}_2$  in  $C_6D_6$  als externer Standard),  
 123.639 MHz ( $^{13}C\{^1H\}$ , APT, interner Standard TMS), wenn nicht be-  
 sonders gekennzeichnet wurden alle NMR-Spektren in  $CD_2Cl_2$  als Lö-  
 sungsmittel aufgenommen. Massenspektren wurden auf einem Finnigan  
 MAT 95 (70eV) aufgenommen und die Elementaranalysen (C, H, N) mit  
 10 einem Carlo-Erba elemental analyzer, model 1106 erhalten.

### Beispiel 1

#### Herstellung von $Li_2[(Me_3Si)_2NB(C_5H_4)_2]$ (1)

15 8,23 g (93,54 mmol)  $Na(C_5H_5)$  wurden in 100 ml Hexan suspendiert.  
 Bei Zimmertemperatur wurden eine Lösung von 11,13 g (46,05 mmol)  
 $(Me_3Si)_2NBCl_2$  in 20 ml Hexan zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren  
 wurde das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt. Dazu wurden 57,6 ml  
 20 (92,10 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan  
 tropenweise zugegeben. Sofort entstand ein weißer Niederschlag.  
 Das Reaktionsgemisch wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und dann  
 noch eine Stunde gerührt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile  
 im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit 150 ml Hexan über  
 25 Nacht extrahiert. Die Mischung wurde filtriert und der Feststoff  
 im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14,13 g (98 %) weißer pyrophorner Feststoff.

30  $^1H$ -NMR ([ $D_8$ ]THF):  $\delta = 0,01$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 5,83 (m, 4H,  $C_5H_4$ ),  
 6,45 (m, 4H,  $C_5H_4$ ).  
 $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 46,6$  (s)  
 $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 4,31$  (s,  $Si(CH_3)_3$ ), 103,16, 106,63, 116,63 ( $C_5H_4$ )

### Beispiel 2

35

#### Herstellung von $Cl_2Ti[(C_5H_4)_2BN(SiMe_3)_2]$ (2)

##### Methode A:

40 Wie oben beschrieben wurden 3,20 g (13,24 mmol)  $(Me_3Si)_2NBCl_2$  und  
 2,39 g (27,17 mmol)  $Na(C_5H_5)$  zur Reaktion gebracht. Zu dem erhal-  
 tenen Filtrat wurden 16,6 ml einer 1,6 molaren Lösung von Butyl-  
 lithium in Hexan gegeben. Die leicht gelbe Suspension wurde 2 h  
 bei Zimmertemperatur gerührt und dann auf -100°C abgekühlt. Dann  
 45 wurden 4,90 g (13,24 mmol)  $TiCl_3(THF)_3$  und 20 ml THF dazugegeben.  
 Das Reaktionsgemisch wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei  
 sich die Farbe von leicht braun nach dunkel violett änderte. Die

Suspension wurde 3 h gerührt und dann mit 1,84 g (6,62 mmol)  $\text{PbCl}_2$  behandelt. Nach Röhren für 16 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, dann wurde abfiltriert. Ausbeute: 4,43 g (80 %) dunkelroter Feststoff nachdem die Lösung bei -30°C gelagert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,08$  (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 5,53 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7,05 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).

10  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 46,6$  (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 4,89$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 114,85, 133,44 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )

MS: m/z (%): 417 (35) ( $\text{M}^+$ ), 402 (15) ( $\text{M}^+ \text{-Me}$ ), 382 (25) ( $\text{M}^+ \text{-Cl}$ )  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NBCl}_2\text{Si}_2\text{Ti}$  (418,18): ber.: C 45,96, H 6,27, N 3,35; gef.: C 46,56, H 7,05, N 2,87

15

Beispiel 3

Herstellung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (3)

20 Wie oben beschrieben wurden 2,08 g (8,60 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$  und 1,51 g (17,20 mmol)  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Filtrat wurde auf -30°C gekühlt und eine Lösung von 1,93 g (8,60 mmol)  $(\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in 5 ml Hexan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wo-  
25 bei sich die Farbe von gelb nach dunkelrot veränderte. Nach Röhren für 1 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 10 ml Hexan suspendiert. Nach Filtration und anschließendem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden 1,05 g (28 %) (3) als dunkelroter Feststoff er-  
30 halten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,09$  (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3,14 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5,42 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6,73 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 46,9$  (s)

35  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 4,89$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 51,11 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 112,73, 131,66 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{BSi}_2\text{Ti}$  (435,43): ber.: C 55,17, H 8,80, N 9,65; gef.: C 55,62, H 8,22, N 9,59

40 Beispiel 4

Herstellung von  $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClTi}[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (4)

Wie oben beschrieben wurden 1,09 g (4,50 mmol)  $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NBCl}_2$  und 45 0,88 g (10,00 mmol)  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Filtrat wurde auf -30°C gekühlt und eine Lösung von 1,01 g (4,50 mmol)  $(\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in 5 ml Hexan tropfenweise zugegeben. Das

## 10

Reaktionsgemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Zu dieser Lösung wurden 0,84 g (4,50 mmol)  $(C_4H_8N)_2BCl$  gegeben. Nach Rühren für 1 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 20 ml Hexan suspendiert.

- 5 Nach Filtration und anschließendem Lagern bei -30°C erhielt man 0,79 g (41 %) (4) als dunkelroten kristallinen Feststoff.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0,28$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 3,26 (s, 6 H,  $N(CH_3)_2$ ), 5,08 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 5,29 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 6,62 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 6,83 (m, 2H,  $C_5H_4$ ).

$^{11}B$ -NMR:  $\delta = 46,4$  (s)

$^{13}C$ -NMR:  $\delta = 7,53$  (s,  $Si(CH_3)_3$ ), 57,54 ( $N(CH_3)_2$ ), 115,73, 117,57, 126,93, 128,54 ( $C_5H_4$ )

$C_{18}H_{32}N_2BClSi_2Ti$  (426,80): ber.: C 50,66, H 7,56, N 6,56;  
15 gef.: C 50,23, H 7,59, N 6,39

## Beispiel 5

Herstellung von  $Cl_2Ti[(C_5H_4)_2BN(SiMe_3)_2]$  (2)

20

Methode B:

Wie für (4) beschrieben wurden 1,45 g (6,00 mmol)  $(Me_3Si)_2NBCl_2$  und 1,08 g (12,30 mmol)  $Na(C_5H_5)$  zur Reaktion gebracht. Zu dem erhaltenen Filtrat wurde eine Lösung von 1,34 g (6,00 mmol)  $Ti(NMe_2)_4$  in 5 ml Hexan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 2,24 g (12,00 mmol)  $(C_4H_8N)_2BCl$  versetzt. Man erhielt 0,38 g (15 %) (2) als dunkelroten kristallinen Feststoff.

30

## Beispiel 6

Herstellung von  $(i-Pr)_2NB(C_5H_5)_2$  (5)

35 Zu einer Suspension aus 10,0 g (113,6 mmol)  $Na(C_5H_5)$  in 100 ml Hexan wurde bei 20°C eine Lösung aus 10,33 g (56,8 mmol)  $(i-Pr)_2NBCl_2$  in 25 ml Hexan getropft. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen war, wurde 2 d bei 20°C gerührt. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte dann nur noch 1 Signal bei 40 etwa 40 ppm für das disubstituierte Produkt (Edukt: 31 ppm, mono-*cp*-chlor-Produkt: 35 ppm). Die Reaktionsmischung wurde von ausgefallenem  $NaCl$  abfiltriert.

Zur Reindarstellung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 45 wobei ein gelblichorangefarbenes trübes Öl zurückblieb. Der Rückstand wurde einer fraktionierenden Destillation bei  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar unterworfen. Das Produkt wurde bei dem angegebenen Druck bei

## 11

72-75°C zunächst als klare, gelbliche Flüssigkeit, nach 10 min bei 20°C in Form leicht gelblicher, niedrigschmelzender Kristalle erhalten (Ausbeute 18 %, thermolabile Substanz, größtenteils Zersetzung bei der Destillation).

5

Analytik:  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 40,18 ppm,  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1,06, 1,08, 1,14 (je dublett,  $\text{CH}_3$  am iso-prop. 3 Isomere!); 2,85, 2,94, 3,04 (je multiplett,  $\text{CH}_2$  am cp-Ring); 3,62-3,92 (3\* multiplett,  $\text{CH}$  am iso-prop.); 6,2-6,8 (multipletts,  $\text{CH}$  am cp-Ring). MS (EI) (fragment, %): 241 ( $\text{M}^+$ , 95 %), 226 ( $\text{M}'\text{-CH}_3$ , 95 %), 198 ( $\text{M}^+\text{-iprop}$ , 30 %), 176 ( $\text{M}^+\text{-cp}$ , 45 %) (korrig. Isotopenmuster)

10

## Beispiel 7

15 Herstellung von  $(\text{i-Pr})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Li}_2$  (6)

Zu dem Filtrat der Reaktionslösung von (5) wurden bei 10°C 2 Äquivalente Butyllithium-Lösung (1,6 M) zugetropft, und bei 20°C über Nacht gerührt, wobei ein schneeweisser Feststoff ausfiel. Der 20 Feststoff wurde unter Schutzgas abfiltriert und 2 mal mit je 50 ml Hexan gewaschen. Man erhielt das Dilithiosalz als weißes, stark pyrophores Pulver in quantitativer Ausbeute.

Analytik:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_8\text{-THF}$ ): 1,23 ppm (dublett,  $\text{CH}_3$ ); 4,52 (multiplett,  $\text{CH}$  am isoprop.); 5,73 und 5,83 (je pseudo-triplett,  $\text{CH}$  am cp.).

$^{11}\text{B}$ -NMR  $\text{D}_8\text{-THF}$ : 41,86 ppm.

## Beispiel 8

30

Herstellung von  $(\text{i-Pr})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{NMe}_2$  (7)

Eine Lösung aus 15 mmol (5) in 30 ml Hexan wurde auf -60°C gekühlt und eine Lösung aus 3,35 g (15 mmol)  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in 10 ml Hexan zugetropft. Die Lösung wurde langsam auf 20°C erwärmt, wobei bei etwa -15°C eine deutliche tiefrote Färbung der Reaktionslösung einsetzte. Die Lösung wurde 1 h bei 20°C gerührt und mit 1,38 g (7,5 mmol)  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{BCl}$  umgesetzt, weitere 2 h bei 20°C gerührt im Vakuum auf etwa 50 % eingeengt und bei -30°C zur Kristallisation 40 gelagert. Nach 1 Tag wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Ausbeute: 3,02 g (55 %).

Analytik ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $^{11}\text{B}$ -NMR: 40,3 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR: 1,04 (d, 12 H,  $\text{CHCH}_3$ ); 3,10 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; 4,87, 5,43, 6,70, 6,90 (je m, je 2H,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ ); MS (EI): 366 ( $\text{M}^+$ , 15 %), 322 ( $\text{M}^+\text{-NMe}_2$ , 100 %), 287 ( $\text{M}^+\text{-NMe}_2\text{-Cl}$ , 10 %), 176 ( $\text{TiCp}_2$ , 10 %).

## Beispiel 9

Herstellung von  $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$  (8)

5 Die Herstellung erfolgte analog zur Darstellung von (7) unter Einsatz von 5,9 mmol (5) in 20 ml Hexan, 6,0 mmol (1,36 g)  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in 5 ml Hexan und 6,1 mmol (1,11 g)  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{BCl}$

Ausbeute: 920 mg (43 %)

10  $^{11}\text{B}$ -NMR: 40,7;  $^1\text{H}$ -NMR: 1,36 (d, 12H,  $\text{CHCH}_3$ ); 5,61, 7,06 (je m, je 4H,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ ).

## Beispiel 10

15 Herstellung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (9)

Zu einer Suspension von 3,7 g (11 mmol) (1) in 30 ml Diethylether wurden bei -70°C 4,13 g (11 mmol)  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  als Feststoff zugegeben und mit 20 ml Toluol nachgespült. Die Reaktionsmischung wurde 20 im Kühlbad langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sich die anfangs leicht gelbliche Farbe intensivierte. Danach ließ man für 16 h bei Zimmertemperatur rühren. Die Lösung wurde filtriert und dann im Vakuum auf ca. 50 % des Ausgangsvolumens eingeengt. Diese Lösung wurde bei -30°C gelagert. Nach 24 h erhielt man gelbe Kristalle. Es wurde abfiltriert und die Mutterlauge eingeengt und erneut bei -30°C gelagert. Man erhielt gelbe Kristalle. Die vereinigte Ausbeute betrug 3,92 g (86%).

15  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,11$  (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5,16, 6,62 (pseudo-t, 30 4 H CpH)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5,0$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 109,6, 124,9 (2s, CpH)

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 47,4$  (s)

MS: m/z (%): 461 (5,  $\text{M}^+$ ), 446 (3,  $\text{M}^+ \text{-Me}$ ), 91 (80,  $\text{Zr}^+$ ), 66 (40,  $\text{Cp}^+$ )

35

## Beispiel 11

Herstellung von  $[i\text{Pr}_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]$  (10)

40

Zu einer Suspension von 2,64 g (30 mmol) Cyclopentadienylnatrium in 25 ml Hexan wurde bei 0°C eine Lösung von 5,4 g (30 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$  in 10 ml Hexan getropft. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur kommen und rührte für weitere 2 Stunden. Das 45 ausgefallenen  $\text{NaCl}$  wurde abfiltriert und das Filtrat langsam zu einer Suspension aus 3,15 g (32 mmol) Li-anilid in 20 ml Toluol bei 0°C getropft. Man ließ die Reaktion auf Raumtemperatur

erwärmten und rührte zur Vervollständigung der Reaktion noch über Nacht weiter. Dann wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der verbliebene gelbe Rückstand in 20ml Benzol aufgenommen, filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Feststoff wurde bei 85°C im Hochvakuum sublimiert. Man erhielt 7,91 g (*i*Pr<sub>2</sub>NB(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH) in nahezu quantitativer Ausbeute.

<sup>1</sup>H-NMR (499,658 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 1,23 (br. d, 12 H, CHCH<sub>3</sub>),  
 10 2,86 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3,59 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 5,08 (br. s, 1H, NH),  
 6,2 - 7,2 (m, 8H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  
<sup>11</sup>B-NMR (160,310 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 30,06.  
<sup>13</sup>C-NMR (125,639 MHz, CD<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>) : δ = 23,96, 45,71, 43,44,  
 46,58 (br), 133,28 (cp), 135,50 (cp), 137,74 (cp),  
 15 118,70, 119,64, 128,78, 146,10.  
 MS (EI) [m/z, %] : 268 [M<sup>+</sup>, 20], 253 [M<sup>+</sup>-Me, 50], 93 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100],  
 65 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 30]. Korrekte Elementaranalyse.

## 20 Beispiel 12

### Herstellung von [*i*Pr<sub>2</sub>NB(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N{Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (11)

0,83 g (3,09 mmol) (10) wurden in 15 ml Toluol gelöst und bei  
 25 -78°C mit 0,69 g (3,09 mmol) [Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] in 5 ml Toluol versetzt. Nach 20 min Rühren bei -78°C, ließ man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur und eine weitere bei 40°C. Die flüchtigen Anteile wurden im Vakuum entfernt, der orange-rote  
 30 Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und die so erhaltene Lösung über Nacht bei -30°C zum Kristallisieren gekühlt. Man erhielt 0,97 g (78 %) des Titankomplexes (11) als orangen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (499,658 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 0,90 (br., 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1,45  
 35 (br., 6H, CHCH<sub>3</sub>), 2,97 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3,31 (br., 2H, CHCH<sub>3</sub>),  
 5,94 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6,44 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6,73 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
 6,83 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
<sup>11</sup>B-NMR (160,310 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 27,76  
<sup>13</sup>C-NMR (125,639 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 21,36 (br), 27,01 (br),  
 40 44,62 (br), 46,11 (br), 47,90 (NMe<sub>2</sub>), 120,95 (cp),  
 124,00 (cp), 115,81, 119,99, 128,16, 155,48.  
 MS (EI) [m/z, %] : 402 [M<sup>+</sup>, 45], 387 [M<sup>+</sup>-Me, 5], 358 [M<sup>+</sup>-NMe<sub>2</sub>, 65],  
 314 [M<sup>+</sup>-2 NMe<sub>2</sub>, 100], 93 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 95], 64 [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 45]. Korrekte Elementaranalyse.

## Beispiel 13

Herstellung von [*i*Pr<sub>2</sub>NB(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N{TiCl<sub>2</sub>} ] (12)

- 5 Zu einer Lösung von 0,17 g (0,42 mmol) des Titankomplexes (11) in 10 ml Hexan wurde 0,50 g (4,60 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl in 2 ml Hexan bei 0°C zugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde durch abdekantieren der überstehenden Lösung isoliert und zweimal 10 mit je 10 ml Hexan gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde am Vakuum getrocknet. Man erhielt 0,16 g des Titankomplexes (12) in nahezuquantitativer Ausbeute.
- 10-15 <sup>1</sup>H-NMR (499,658 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 0,90 (d, 6H, J<sup>3</sup> = 6,71 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1,54 (d, 6H, J<sup>3</sup> = 6,71 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 3,14 (m, 1H, J<sup>3</sup> = 6,71 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 3,41 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 6,44 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7,08 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6,91 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,14 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,38 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).
- 15-20 <sup>11</sup>B-NMR (160,310 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 28.39.
- 20 <sup>13</sup>C-NMR (125,639 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 21,40, 27,72, 45,20, 47,28, 122,52 (cp), 124,32, 127,21, 129,62, 152,39.
- 25 MS (El) [m/z, %] : 384 [M<sup>+</sup>, 15], 369 [M<sup>+</sup>-Me, 30], 348 [M<sup>+</sup>-Cl, 50], 333 [M<sup>+</sup>-Cl-2 Me, 20], 93 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 70], 64 [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, 25]. Korrekte Elementaranalyse.

## Beispiel 14

Herstellung von [*i*Pr<sub>2</sub>NB(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)tBuNH] (13)

- 30 Zu einer Suspension von 3,96 g (45 mmol) Cyclopentadienylnatrium in 50 ml Hexan wurde bei 0°C eine Lösung von 8,19 g (45 mmol) ipr<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub> in 30 ml Hexan getropft. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur kommen und rührte für weitere 16 Stunden. Das 35 ausgefallenen NaCl wurde abfiltriert und das Filtrat langsam zu einer Suspension aus 3,52 g (45 mmol) LitBuNH in 20 ml Toluol bei 0°C getropft. Man ließ die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmen und rührte zur Vervollständigung der Reaktion noch über Nacht weiter. Dann wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der 40 verbliebene gelbe Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen, filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 8,83 g (*i*Pr<sub>2</sub>NB(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(tBuNH) (13) (79 %).
- 45 <sup>1</sup>H-NMR (499,658 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 1,08 (br. d, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1,12 (br d, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1,11 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,18 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,24 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 3,37 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 2,86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>cp),

15

3,05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>cp), 6,40 - 6,76 (m, 6H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).  
<sup>11</sup>B-NMR (160,310 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 29,82

<sup>13</sup>C -NMR (125.639 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23,30, 33,31, 33,74, 33,96,  
 5 43,12, 46,9, 49,37, 49,64, 131,82, 133,82, 135,39.  
 MS (EI) [m/z, %] : 248 [M<sup>+</sup>,10], 233 [M<sup>+</sup>-Me, 45]. Korrekte  
 Elementaranalyse.

## Beispiel 15

10

Herstellung von [iPr<sub>2</sub>NB(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)tBuN{Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (14)

0,71 g (2,87 mmol) ipr<sub>2</sub>NB(cp)tBuNH (13) wurden in 10 ml Toluol  
 gelöst und bei -78°C mit 0,64 g (2,87 mmol) [Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] gelöst in  
 15 5 ml Toluol versetzt. Nach 20 min Rühren bei -78°C, ließ man das  
 Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte  
 für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur und eine weitere bei  
 40°C. Die flüchtigen Anteile wurden im Vakuum entfernt, der  
 orange-rote Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und die so  
 20 erhaltene Lösung über Nacht bei -30°C zum Kristallisieren gekühlt.  
 Man erhielt 0,90 g (82 %) des Titankomplexes (14) als orangen  
 Feststoff.  
<sup>1</sup>H-NMR(499,658) MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 1,17 (br d, 12H, CHCH<sub>3</sub>),  
 3,19 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3,62 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 5,92(m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6,49  
 25 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6,73 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,83 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,14  
 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
<sup>11</sup>B-NMR(160,310 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 29,82.

MS(EI) [m/z,%]: 382 [M<sup>+</sup>,5], 339 [M<sup>+</sup>-NMe<sub>2</sub>,60], 248 [M<sup>+</sup>-Ti-2NMe<sub>2</sub>,35],  
 30 233 [M<sup>+</sup>-Ti 2NMe<sub>2</sub>-Me,100].

## Beispiel 16

35

Herstellung von [iPr<sub>2</sub>NB(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)tBuN{TiCl<sub>2</sub>}] (15)

Zu einer Lösung von 0,45 g (1,18 mmol) des Titankomplexes (14) in  
 10 ml Hexan wurden 0,65 g (6 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl in 2 ml Hexan bei  
 0°C zugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt  
 und für weitere 4 Stunden gerührt. Der ausgefallene gelbe  
 40 Niederschlag wurde durch Abdekantieren der überstehenden Lösung  
 isoliert und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Der so  
 erhaltene Feststoff wurde am Vakuum getrocknet. Man erhielt  
 0,38 g des Titankomplexes (15) (88 %).

45

## 16

<sup>1</sup>H-NMR (499,658 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 0,85 (d, 6H, J<sup>3</sup> = 6,71 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1,32 (d, 6H, J<sup>3</sup> = 6,71 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 3,04 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 4,03 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 6,22 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6,83 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

5 <sup>11</sup>B-NMR (160,310 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 32,25.

MS (EI) [m/z, %] : 365 [M<sup>+</sup>, 5], 350 [M<sup>+</sup>-Me, 45], 322 [M<sup>+</sup>-iPr, 50].

## Beispiel 17

## 10 Ethylen Polymerisation:

Allgemeine Polymerisationsvorschrift:

In einem mit Inertgas gespülten 250 ml-Autoklaven wurde das Metallocen (mit dem Zentralmetall M = Ti oder Zr) in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen in wenig Toluol gelöst. Dazu wurde

15 dann die entsprechende Menge MAO (Methylalumoxan 10 Gew.% in Toluol) (Al:M = 100:1) zugegeben. Man erreichte so ein Gesamtvolumen von ca. 100 ml. Danach wurde Ethylen bis auf einen Druck von 5 bar aufgepreßt. Die Polymerisation wurde bei 20°C für 15 min durchgeführt. Anschließend wurde der Autoklav entspannt

20 und das Polymer abfiltriert. Weitere Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

## Tabelle 1:

25

| Kompl ex | Al:M<br>(mol:mol) | Temp.<br>(°C) | Polym.<br>zeit<br>(min) | Ein-<br>waage<br>(mg/g) | Ausbeu<br>te<br>(g) | Activität<br>(gPE/<br>gcat.*h) | eta-<br>Wert<br>(dl/g) |
|----------|-------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------|
| 7        | 100               | 20            | 15                      | 18,6                    | 24,4                | 5250                           | 3,35                   |
| 9        | 1000              | 20            | 15                      | 24,4                    | 17,04               | 3777                           | n.d.                   |
| 9        | 650               | 60            | 5                       | 10,2                    | 7,74                | 9106                           | n.d.                   |
| 12       | 1000              | 60            | 10                      | 15,2                    | 1,80                | 711                            | 1,52                   |
| 15       | 1000              | 60            | 30                      | 13,2                    | 0,98                | 148                            | 0,93                   |

n.d.: not determined

35

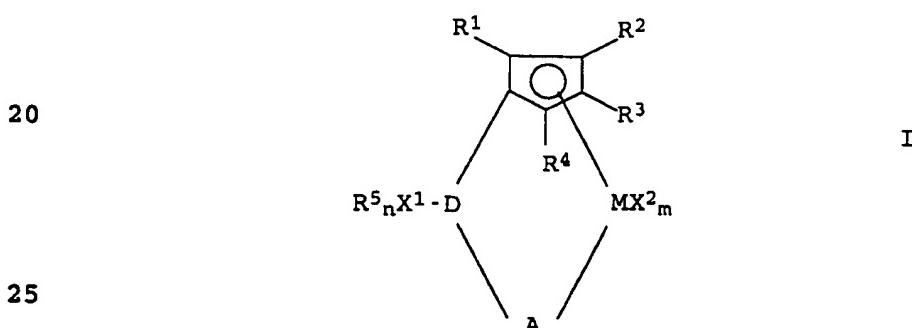
40

45

## Patentansprüche

1. Metallocenkomplexe von Metallen der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems, bei denen mindestens ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest mit einem Element der Gruppe III des Periodensystems verbunden ist, welches Element der Gruppe III des Periodensystems Bestandteil eines Brückengliedes zwischen diesem Cyclopentadienylrest und dem Metallatom ist und welches Element der Gruppe III des Periodensystems als einzigen weiteren Substituenten eine Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelorganische Gruppe trägt.

15 2. Metallocenkomplexe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I



in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 30        M            ein Metallatom der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems,
- D            ein Element der Gruppe III des Periodensystems,
- 35        R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>    Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5-7-gliedriges Cycloalkyl, welches seinerseits mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> auch 5-7-gliedrige cyclische Gruppen bilden können, welche ihrerseits mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen oder SiR<sup>6</sup><sub>3</sub>-Gruppen substituiert sein können oder weitere anellierte Ringsysteme enthalten können,
- 40        R<sup>5</sup>            Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder -Arylalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Trialkylsilyl,

18

 $R^6$   $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, $m$  Zahl der Nebengruppe des Metallatoms M minus 2,5  $n$  2 wenn  $X^1$  Stickstoff oder Phosphor bedeutet, 1 wenn  $X^1$  Schwefel bedeutet, $X^1$  Stickstoff, Phosphor oder Schwefel,10  $X^2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Hydrocarbyl,  $N(C_1$ - $C_{15}$ -Hydrocarbyl)<sub>2</sub> oder Halogen,

A ein Rest



20 oder ein Rest, welcher über ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom an M koordiniert ist.

25 3. Metallocenkomplexe nach Anspruch 1 oder 2, in welchen

A ein Rest



35 ist.

4. Metallocenkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 3, in welchen A eine Gruppe

40 —  $ZR^7_2$  —  $NR^8$  —

ist, in welcher

45 Z Silizium oder Kohlenstoff und

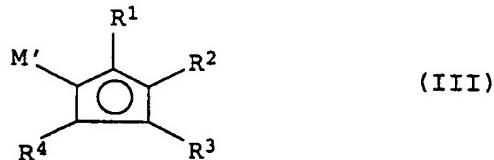
19

$R^7, R^8$  Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl oder Kombinationen dieser Reste mit bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliziumatomen

5 bedeuten.

5. Metallocenkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 4, in welchen  $X^1$  Stickstoff bedeutet.
- 10 6. Metallocenkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 5, in welchen  $R^5$  Trialkylsilyl bedeutet.
7. Verfahren zur Herstellung von Metallocenkomplexen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung  
15  $R^5_n X^1 \cdot BY_2$  (II), in welcher Y Halogen bedeutet, mit einer Verbindung

20



in welcher  $M'$  ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet, in  
25 Gegenwart eines Metallalkyls umsetzt und das Reaktionsprodukt dann mit einer  $M$ -Halogenid-Verbindung und zuletzt mit einem Oxidationsmittel reagieren läßt.

8. Verwendung der Metallocenkomplexe gemäß den Ansprüchen 1 bis  
30 7 als Katalysatorkomponenten für die Homo- und Copolymerisation von  $C_2 \cdot C_{10} \cdot \alpha$ -Olefinen.

35

40

45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Int'l Application No  
PCT/EP 99/10025

|                                            |           |          |          |           |
|--------------------------------------------|-----------|----------|----------|-----------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> |           |          |          |           |
| IPC 7                                      | C07F17/00 | C07F7/10 | C07F5/02 | C08F10/00 |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | <p><b>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 132,</b><br/> <b>Columbus, Ohio, US;</b><br/> <b>abstract no. 78649,</b><br/> <b>BRAUNSCHWEIG, HOLGER ET AL: "Synthesis</b><br/> <b>and structure of '1!borametallocenophanes</b><br/> <b>of titanium, zirconium, and hafnium"</b><br/> <b>XP002133658</b><br/> <b>abstract</b><br/> <b>&amp; EUR. J. INORG. CHEM. (1999), (11),</b><br/> <b>1899-1904 ,</b></p> <p style="text-align: center;">—</p> <p style="text-align: center;">-/-</p> | 1-6                   |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

|                                                                                                                                                                                           |                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the International search                                                                                                                                 | Date of mailing of the International search report |
| 21 March 2000                                                                                                                                                                             | 04/04/2000                                         |
| Name and mailing address of the ISA<br><br>European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Rinkel, L                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 99/10025

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category *                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
| X                                                    | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131,<br/>Columbus, Ohio, US;<br/>abstract no. 73736,<br/>ASHE, ARTHUR J., III ET AL:<br/>"Aminoboranediy1-Bridged Zirconocenes:<br/>Highly Active Olefin Polymerization<br/>Catalysts"<br/>XP002133659<br/>abstract<br/>&amp; ORGANOMETALLICS (1999), 18(12),<br/>2288-2290 ,</p> <p>—</p>                                                                                                             | 1-8                   |
| X                                                    | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130,<br/>Columbus, Ohio, US;<br/>abstract no. 182572,<br/>BRAUNSCHWEIG, HOLGER ET AL: "Synthesis<br/>and structure of the first<br/>'1!boratitanocenophanes'"<br/>XP002133660<br/>abstract<br/>&amp; EUR. J. INORG. CHEM. (1999), (1), 69-73<br/>,</p> <p>—</p>                                                                                                                                        | 1-5                   |
| A                                                    | <p>REETZ, MANFRED T. ET AL: "Donor complexes<br/>of bis(1-indenyl)phenylborane<br/>dichlorozirconium as isospecific catalysts<br/>in propene polymerization"<br/>CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (1999), (12),<br/>1105-1106 , XP002133657<br/>the whole document</p> <p>—</p>                                                                                                                                                           | 1-8                   |
| A                                                    | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127,<br/>Columbus, Ohio, US;<br/>abstract no. 248187,<br/>STELCK, DANIEL S. ET AL: "Novel<br/>ansa-Metallocenes with a Single Boron Atom<br/>in the Bridge: Syntheses Reactivities, and<br/>X-ray Structures of<br/>(Ph(L)B(.eta.5-C5H5)2)ZrCl2 (L = SMe2,<br/>PMe3)"<br/>XP002133661<br/>abstract<br/>&amp; ORGANOMETALLICS (1997), 16(21),<br/>4546-4550 ,<br/>cited in the application</p> <p>—</p> | 1-8                   |
| A                                                    | <p>EP 0 628 566 A (PHILLIPS PETROLEUM<br/>COMPANY) 14 December 1994 (1994-12-14)<br/>cited in the application<br/>claims</p> <p>—</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 1,8                   |
| A                                                    | <p>DE 195 39 650 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE<br/>MBH) 30 April 1997 (1997-04-30)<br/>cited in the application<br/>claims</p> <p>—</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1,8                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

| Information on patent family members   |                  |                                                                                                                                                                                                           | Int'l Application No                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)                                                                                                                                                                                   | Publication date                                                                                                                                                                   |
| EP 628566 A                            | 14-12-1994       | US 5399636 A<br>US 5466766 A<br>AU 669442 B<br>AU 6454794 A<br>BR 9402391 A<br>CA 2124731 A,C<br>FI 942744 A<br>JP 7149781 A<br>NO 942193 A<br>SG 52550 A<br>US 5565592 A<br>US 5616752 A<br>US 5710224 A | 21-03-1995<br>14-11-1995<br>06-06-1996<br>02-02-1995<br>02-05-1995<br>12-12-1994<br>12-12-1994<br>13-06-1995<br>12-12-1994<br>28-09-1995<br>15-10-1996<br>01-04-1997<br>20-01-1998 |
| DE 19539650 A                          | 30-04-1997       | WO 9715581 A<br>EP 0866795 A<br>JP 2000500435 T<br>US 5962718 A                                                                                                                                           | 01-05-1997<br>30-09-1998<br>18-01-2000<br>05-10-1999                                                                                                                               |